



(2000号)

後発特許 (1975年12月12日米国出願第424015号)

特 許 願 (特許法第30条ただし書
の規定による特許出願
「後記号なし」)

昭和49年12月12日

特許庁長官 審 査 英 雄 殿

1. 発明の名称 フォトリソグラフィによる水溶性表面の形成方法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨 2
3. 発明者
住 所 (居所) アメリカ合衆国、ニューヨーク州、08658、
マサチューセッツ州、トラントン、ラニガン・ドライブ 18、
氏 名 ジョン・トーマス・ケニー

4. 特許出願人
住 所 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニューヨーク、
10007、ブロードウェイ 195、
ラニガン・インコーポレーテッド、
氏 名 カムパニー、代表者 ルーベン・スパンサー、
国 籍 アメリカ合衆国

5. 代理人
郵便番号 100
東京都千代田区丸の内3-20-3、富士ビル610号室
弁護士 岡 部 正 大 (特許第2号外2名)
(5444) 電話 (03) 581-100-3

6. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通 特 許 庁
(2) 願 書 1 通 49.12.12
(3) 図 面 1 通 49.12.12

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-5103

③公開日 昭51.(1976) 1.16

②特開昭 49-142090

②出願日 昭49.(1974) 12.12

審査請求 未請求 (全13頁)

庁内整理番号 5334-57

7265 46
7265 46
6906 46

⑤日本分類

116 A415
116 A424
103 B1
59 G4

⑤ Int. Cl?

G03F 7/02
B41C 1/10
G03C 1/72
H05K 3/00
H01L 21/26

明 細 書

1. 発明の名称

疎水性表面の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 固体基板表面を、Be、In、Cr、Fe、

Co、Ni、Ti、Cu、Zn、Sn及びその溶

合物より選択された元素の不溶性加水酸

化物粒子を含有する安定な水性コロイド溶

液により被覆せしめ、ここで前記粒子は、

100Å〜1,000Åの範囲の大きさであり、

前記コロイド溶液は、その選択された元素

の塩を水性溶液中に少なくとも溶解し、そ

の水性媒体のpHを、凝集の生じない点に保

持することよりなる加水及び核生成反応に

よる方法により形成されたものであり、

次いで、被覆表面の少なくとも一部を、

紫外線照射に露出せしめ、露出部分を疎水性

にすることを特徴とする固体基板表面の少

なくとも一部を疎水性化する方法。

(2) 固体基板表面を、Be、In、Cr、Fe、

Co、Ni、Ti、Cu、Zn、Sn及びその溶

合物より選択された元素の不溶性の加水酸

化物粒子を含有する安定な水性コロイド溶

液により被覆せしめ、ここで前記粒子は、

100Å〜1,000Åの範囲の大きさであり、

前記コロイド溶液は、その選択された元

素の塩を水性溶液中に少なくとも溶解し、そ

の水性媒体のpHを、凝集の生じない点に保

持することよりなる加水及び核生成反応に

よる方法により形成されたものであり、

次いで、被覆表面の少なくとも一部を、

紫外線照射に露出せしめ、露出部分を疎水性

に、

活性化金属核を有する電導性インクを、

その非電導性基板の選択的に露出せしめら

れた表面に施行し、更に、その露出した電

導インクを有する表面が、活性化金属核によ

り活性化されると、エレクトロレス金属附

着がそこらに生じるエレクトロレス浴の中に

浸漬することを特徴とする固体基材表面の少なくとも一部を親水性化する方法。

5. 発明の詳細な説明

本発明は、親水性表面を形成せしめる方法に関する。特に、紫外線源に表面をさらすことによつてこのような表面をつくる方法に関する。

先行技術については、以下の如きものである。特明上、“濡性”(wettability)及び“親水性”(hydrophilic)なる用語は、同意語として、互いに、交換可能なものとして用いる。又、これらは、“非濡性”(non-wettability)及び“疎水性”(hydrophobic)の反対語として用いる。更に、親水状態(hydrophilicity)は、“実際の濡れ”(practical wetting)を示す条件の存在を示すものである。

“実際の濡れ”は、表面が、垂直または他のいかなる方向にある場合にも、その本質的に、顕微鏡的に滑らかで、粗でない部分の上に、

なく、これは、この双方が、非常に低い表面エネルギー或は極限的な表面張力を有しているからである。しかし乍ら、水は、むしろ高い表面エネルギー又は高表面張力を有するきれいな無垢ガラスを通常濡らす。表面エネルギー及び張力は、多くの場合、非常に測定が困難であり、しばしば単に定性的に説明されているにすぎない。

表面及び液体の相対的な表面エネルギー即ち臨界の表面張力は、濡れを生じさせるに好都合である。このことは、他の事から、接触角と称される特性、及び、“ひろがり”(spreading)の存在によつて昔から示されてきた。接触角とは、液滴の中を通り、(a)液滴の有する平らな表面と、(b)液滴の包絡面が表面を切る点における液滴の包絡面の接線軸との間の角度を解つたものである。しかし乍ら、非濡れの条件が存在することとなる接触角の上限については、議論がある。この議論は、前に定義した“実際の濡れ”なる用語を用い

特開昭51-5103(2)

明確した、薄い、均一な液膜(水或は他の液体媒体の層の如き)が保持される表面の能力として定義される。この定義は、接触角、表面エネルギー或は表面張力について必要の条件性を有しなく、又、依存性もないものである。しかし乍ら、実際の濡れが生じた場合、接触角は0°に、或は0°に非常に近くなる。従つて、“実際の濡れ”なる用語は、何が生じるかに関連し、以上の定義に合致する全てのタイプの濡れを含むものである。

一般的に云つて、表面が濡れるか濡れないかは、大いに、表面(しばしば、自由表面或は界面を示す)エネルギー或は、(1)濡れるべき表面(2)表面を濡らすべき液体(3)表面-液体の界面及び(4)表面-気体及び液体-気体の界面の張力に依存している。

従つて、比較的高い表面エネルギー或は張力を有する水は、ポリテトラフルオロエチレン(テフロンTeflon-デュポンの商標)表面或はポリエチレン表面を濡らすことはでき

た理由の一つである。

液体によつて表面が濡れていないことの印は、表面を液体につけ、取り出すとき、液体が下流があることで(液体は表面を濡らしていない)示される。特に、液の落下するとき“球形”(bead up)が生じ、球面或は球面に近い形となつた場合液体は表面を濡らしていないのである。表面において、表面上の液滴が表面にひろがっている場合、液体は表面を濡らしているのである。ひろがりが生じると、 $\theta = 0^\circ$ (表面-液体の界面において)であることが通常観察された。明らかに定性的なものがあるが、それはひろがりが見られるが、接触角が0°以上である場合は、この実験に困難がある。“実際の濡れ”なる用語を、上記のように定義し、用いることによつて、0°と180°との2つの極端の間に接触角がある状態、或は、テフロン(商標)上の水と、きれいなガラス上の水のような状態の間に位置する場合の接触角状態を識別する必要をな

くするものである。

更に、これはひろがりが生じ、 90° 以上の接触角が生じたことによつてもたらされる困難な点をさけるものである。その代り、液が保持される場合については、上記の定規によつて、接触角、表面エネルギー及び他のことを考慮することなく、実物の濡れが存在することを示している。逆に、液体が、上記の定規に従つて保持されていない場合は、非濡れが生じていることを示す。

ガラス、ガラス化又はエナメル化物品などの如き親水性材料を、疎水性、即ち、水をはじくようにすることは多くの場合について要求される。例えば、石版印刷マスターを作る通常の方法は、選択部分を、親水性或は親水性のいずれかにし（表面の性質に依存して）、それによつて、油ベースのインク（非水性）或は水ベースのインクのいずれかをパターンに表面に保持せしめることによつて行なわれる。このような技法は、また、電導性インク

を施すとき、或いはインク痕跡をパターンにエレクトロレス金属被覆物に施し、エレクトロレス及び/或いは電気メッキ金属の被覆物をその上に究極的に被覆せしめる場合に用いられる。亦、製造中において、ガラス表面を湿分から防止し、及び湿気による引張り強度の減少を防ぐために、ガラス破損を油、ワックスなどで処理することは通例である。湿分の害を示す他のものは、電気熱探の目的を有するガラス体に見られ、それを自然炭にさらした場合に、濡れた状態でその高い電気表面抵抗を失うことに見られる。これは、特に、ガラス濃度が、単位容積当りに非常に大きな表面積を有する場合に事象である。高い電気表面抵抗を保持するような材料は、非常に望ましい。湿分が害となる他の多くの例が存在し、それは又周知であり、更に以下の説明を要する。

本発明の第一義の目的は、(1)通常は水をはじかない、即ち、濡れることのできるベース

材を、水をはじけるように即ち、濡れないようにすること及び(2)表面（または親水性或は親水性のいずれでも）を選択的に親水性にし、疎水性パターンを施ることである。

本発明の概略は次の通りである。本発明は、疎水性表面の形成方法に関し、特に、紫外線露光に表面をさらすことによつてそのような表面をつくる方法に関する。この方法は、表面を Be, In, Cr, Fe, Co, Ni, Te, Cu, Zn, Sn 及びそれらの混合物から選択された元素の不溶性の加水酸化粒子を含み、制御された加水反応及び核形成反応によつて作られた適当な水性コロイド濡れ溶液によつて処理することによる。（ここでその粒子は 10 \AA ~ $10,000 \text{ \AA}$ の粒径の大きさを有し、加水反応は、少なくとも(1)適当元素の塩を水性媒体に溶解すること及び(2)水性媒体の pH を調整がこれらに点に維持することを含んでいる）。このように被覆された表面は、未だ疎水状態にない場合は、疎水性にされる。被覆表面は、

紫外線露光にさらされて、さらされた表面を疎水性にされる。

本発明の詳細は以下の通りである。本発明は、第一義的には、有機高分子基材（疎水性）の表面上に、疎水性表面パターンを形成することに関連して説明される。しかし作ら、このような説明は、例示として説明上の目的でなされるのみであり、厳密のためになされたいものではない。本発明の考えは、もともと親水性或は疎水性、無機或は有機、伝導性或は非伝導性のいずれにしても、全ての表面について疎水性にすることによって同じように施用できるものであり、これは、パターンについて選択的に、或は、決定基板の全表面についてなされうものである。

第 1 図についていうと、適当な基材（70）を測定する。適当な基材は、その究極的な用途に依存しており、電導性或非電導性の、疎水性或は親水性のいずれかの材料にすることができ。非電導性の適当な疎水性材料は、

ポリテトラフルオロエチレン(テフロン[®]商標)、ポリエステル(マイラー[®]商標)、ポリミド(カプトン[®](Kapton[®])商標)、エポキシなどの如き有機高分子である。代表的な親水性材料は、ガラス、ガラス化或はエナメル化した製品、磁器、アスベスト、石英、炭素、製造セメント管材料、金属、水酸基を含むセルローズ類(有機物)などである。

基板(70)の表面(71)を通常の既知の手段によつて適当な濡れ液で処理或はさす。例えば、浸漬すること、スプレーすること、ブラッシングなどを、充分な時間例えば25秒で1~300秒間行い、それにより、液を全表面に接触せしめ、被覆せしめ、選定された元素の加水酸化物を含む濡れ層又は被覆(72)(例示のためにのみ大きく示してある)を形成せしめることによつて、これを行う。典型的には、濡れ層(72)は0.1~5 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ の範囲の被覆物である。亦、層(72)は、非常に粘着性があり、標準的セ

ロファン[®]粘着テープのはぎとりテストでははがれない。(0.54~0.72 kg/cm²(3~4 lbs/in)の引張り強度)

適当な濡れ液は、ケニーの米国特許第3,657,005号(1970, 2月2日出願)に示される水性コロイド溶液を含む。これは、疎水性界面又は疎水性をつくることができるものである。このような液は、コロイド濡れ液のコロイド粒子が(1)10 Å~10,000 Åの範囲の大きさを有し(2)1以上の選定元素の不溶性加水酸化物よりなり、水性媒体中で剛硬しながら加水及び核形成反応を行うことによつて作られた安定なコロイド液として説明される。選定された特定の濡れ液は、また例外を除き、そして、それに出せしめると表面疎水性となる能力を有する。米国特許第3,657,005号に開示された適当な濡れ液は、コロイド粒子を有し、Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, Tl及びSnよりなる群から選択された1以上の元

素の不溶性加水酸化物を有しているものである。

本発明の目的のために定義される“加水酸化物”(hydrous oxide)なる用語は、不溶性酸化物、不溶性水酸化物、不溶性酸化物-水酸化物、或は、酸化物と水酸化物の不溶性混合物である。

更に、“加水酸化物”なる用語は、本明細書においては、以下のタイプの酸化物及び/或は水酸化物の1以上の順列及び組合せの全てを含んでいると考える。

(1) 真の加水酸化物-化学量論以外の不定の H_2O 量を含んでいる酸化物。即ち、選定元素+加水 H_2O の塩である。

(2) 真の水酸化物-実在のOH-基を含む塩の化合物。即ち、選定元素+水酸化物を形成するだけの化学量論的 H_2O の塩である。

(3) 加水水酸化物-真の水酸化物が不定の量の加水 H_2O をも含んだもの。即ち、選定元素+水酸化物形成に必要な化学量論的 H_2O

+加水 H_2O の塩である。

(4) 加水水酸化物-選定元素+水酸化物形成に必要な化学量論的 H_2O をいくらか+加水 H_2O の塩である。

“加水酸化物”なる用語については、インオーガニックコロイド ケミストリー(Inorganic Colloid Chemistry)(H. B. Weiser 著)、第2巻“加水酸化物と水酸化物”(The Hydrous Oxides and Hydroxides)、第1章、(John Wiley and Sons, Inc, New York 1955出版);インオーガニック ケミストリー(Inorganic Chemistry), An Advanced Text book (T. Moeller 著)、(John Wiley and Sons, Inc, New York, 1952出版)及びアドバンスド インオーガニック ケミストリー(Advanced Inorganic Chemistry) 5版(F. A. Cotton & G. Wilkinson 著)(Interscience Publishers, 1972出版)にさらに詳細に説明されている。

“加水 H_2O ”(hydrous H_2O)なる用語は

化学的無機な形以外で化合物にとりこまれる水に關連するものとして理解されるべきである。特に、このような水は、化学的な形にとりこまれなく、むしろ、表面吸着、単位結晶の一部として閉じこめられ、あるいは、保持されているものである。

加水反応は、過定元素の塩を水性媒体に溶解せしめ、そしてその水性媒体のpHを、減衰が生じない点に保持せしめることを含む。

特に、米国特許第3,657,005号に開示された次の溶液は、本発明の目的に適合するコロイド懸濁液である。

- (1) 例I-Aの無色(淡、乳白色)のコロイド懸濁液は、(a)塩化ベリリウム(BeCl_2)を100mlの脱イオン化水に少量を溶解せしめ、(b)当初3.0だったpHを、稀 NH_4OH (1/20の H_2O 希釈率)の添加により、5.6~5.8の値に上げることによって得られる。
- (2) 例IIの濁れ懸濁液は、(a)グリーン塩化クロム($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、より好適には、

- (5) 例XXI-Aの濁れ懸濁液は、(a)三塩化インジウム(InCl_3)を100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、そして(b)得られた溶液のpHを NaOH により約3に上げることによって得られる。

- (6) 例XXI-Bの帯白色濁れ懸濁液は、一塩化インジウム(InCl)を100mlの脱イオン化水に少量を溶解せしめ、(b) pHを稀 NH_4OH (H_2O 20倍)により約3.9に上げることによって得られる。

他の適するコロイド濁れ懸濁液は、次のようにして作られる。

- (1) 1重量%の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を、100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、当初のpHを、 NH_4OH (1N)の添加により7.9に高めると、コバルトの加水酸化物粒子よりなるコロイド濁れ懸濁液が得られる。
- (2) 1.5~2重量%の酢酸ニツケルを100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、次いで、当初のpHを NH_4OH (1N)添加により8.2~

特開昭51-5103(5)

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或は $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ を、100mlの脱イオン化水に少量を溶解せしめ、(b)当初の溶液のpHを、一価アルカリにより約5に上げることによって得られる。

- (5) 例X-Aの黄かつ色の濁れ懸濁液は、塩化第二鉄($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を100mlの脱イオン化水に少量を溶解せしめ、懸濁液を更に、徐々に約50~80℃に加熱し、攪拌し、pH1.7~1.9で濁れ懸濁液を得ることによって得られる。

- (6) 例X-Bの濁れ懸濁液は、(a)塩化第二鉄($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を100mlの脱イオン化水に0.5~5重量%溶解せしめ、(b)得られた溶液の最終pHを、 HCl (塩化第二鉄が低い濃度のとき)或は NaOH (塩化第二鉄が高い濃度のとき)のいずれかにより約1.5~2.0に調節せしめ、そして(c)溶液を20分間で70℃に加熱することによって得られる。

8.4に高めると、ニツケルの加水酸化物粒子を有する青色のコロイド濁れ懸濁液が得られる。

- (3) 1重量%の TlCl_3 を、100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、当初のpHを、 NaOH (1N)添加により3.7に高めると、タリウムの加水酸化物粒子を含む褐色のコロイド濁れ懸濁液が得られる。

- (4) 1重量%の CuCl_2 を100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、当初のpHを NH_4OH (1N)添加により7.4~7.8に高めると、銅の加水酸化物を含むコロイド濁れ懸濁液が得られる。

- (5) 1重量%の ZnCl_2 を、100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、当初のpHを、4.5~4.7に高めると、亜鉛の加水酸化物粒子を含む白色コロイド濁れ懸濁液が得られる。

- (6) 1重量%の $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を、100mlの HCl 5モル含む水性懸濁液に溶解せしめる。pHを、 NaOH (1N)添加により9.9~

14に於けると、すゞの加水酸化物粒子を
含むコロイド溶液が得られる。

再び、第1図について述べると、コロイド
凝れ層(72)を有する表面(71)は、
もともと親水性または疎水性のいずれであつて
も、親水性である。層(72)をもつ表面
(71)を、例えば空気乾燥で乾燥し、放射
源(77)を、例えば、 $1800\text{\AA} \sim 3500\text{\AA}$ の
波長の光をもつ紫外線源に、露出表面が親
水性となるに充分な時間露出せしめる。この
ような露出は、専門家によつて、本発明に従
つて、特定の紫外線源について、実験的に容
易に決定される。しかし乍ら、紫外線源(77)
によつて被照射体表面(71)に与えられる
エネルギーの量は、臨界的に見い出されるも
のではなく、代表的なエネルギー/ cm^2 ($1800\text{\AA} \sim$
 3500\AA の波長範囲について)の範囲にす
ることができ。

放射線源(77)に露出せしめると、被照

表面(71)は、疎水性にされる。この現象
についての説明はない。どのような光反応が
生じたか、或は、このような光反応によつて、
どのようなものが作られたについては知られ
ていない。しかし乍ら、光反応によつて、加
水酸化物被覆物は、水を失ひ親水性より疎水
性の酸化物に変えられたと仮定することはで
きる。

第2図についてのべると、例えば、石版印
刷マスターのためのように疎水性パターンが
望ましい場合、適するマスク(73)を、適
当な基板(70)例えば鉛紙、プラスチック
などのシートの表面(71)を被覆してい
る乾燥された面加水酸化物層(72)の上
に設置する。マスク(73)は、ネガタイプ
マスクであり、即ちその所望の放射線がその
中を、通過せしめることができる領域(74)
を有し、そのネガタイプマスク(73)で
は、層(72)は、完全に露出せしめら
れるようになってゐる。領域(74)は、所

第

第

望のインクパターン、即ち、印刷インクが
付着するに望ましい表面領域パターンに相当
している。ネガタイプマスク(73)は、
所望の放射線に対して不透明の領域(74)
を有し、そして、その放射線に対して、ネガ
タイプマスク(73)であり、層(72)
が露出せしめられるようにになっているのであ
る。或いは、別々のマスクング領域を、所望
の標準的材料と技法を用いて層(72)に露
出することができる。

被照射面(77)例えば紫外線源を、マス
ク(73)の上に設置し、それに当てる。理
想的放射線、例えば、 $1800\text{\AA} \sim 3500\text{\AA}$ の
波長範囲をもつ放射線を、マスク(73)の
領域(74)に通過せしめ、或は、遮断せし
め、層(72)の領域(71a)を露出せし
める。このようにして露出せしめられた層
(72)の領域(71a)は、ネガタイプ
マスク(73)の領域の下にあり、それに相
当しているものであり、疎水性にされる。被

照射の領域(71b)は、層(72)に被覆さ
れ、ネガタイプマスク(73)の領域(74)
に相当しており、これは、露出せしめられな
く、硬化することなく、親水性のままであ
る。

第3図について述べると、放射線に露出せ
しめられた基板(70)を、水スプレーで処理
し、さらされて、或は通常の手段、例えば、
浸出、スプレイング、ブラッシングなどによ
つてすき取られる。水を基板或はマスク
(70)に洒した場合は水性領域(71b)
のみが水を受けてぬれるが、疎水性領域
(71a)は受けない。標準的な非水性或は
オレフィン系の印刷インクを次に被覆液はマ
スター(70)に露すと、露出領域(71b)
のみに付着し、次の印刷のためのインクパ
ターンが形成せしめられる。

本発明の目的においては、標準的な非水粉
液はオレフィン系印刷インクは、染料、顔料
は樹脂、プラスチックと称される材料を有、

する混合物であり、それは印刷に用いられ、そして、乾燥せられるものである。このようなインクは、親水性表面よりむしろ疎水性または油性表面を容易に濡らす。種々の形の印刷インクが周知であるので、ここでは詳しくは述べないことに留意されたい。この点に関して参考書は、インダストリアル プリンティング インクス (Industrial Printing Inks) (Louis M. Larsen 著, Reinhold Publishing Corporation, 1962 出版) である。

印刷インク パターンを表面に施すための上記の処理法は、絶乾基板(70)上に電導パターンを得るためにも用いられることに留意されたい。標準的印刷インクの代りに、電導性インク或いはペイントを用いる。電導性インク或はペイントは、プリント回路技術に周知であり、一般的に云えば、典型的には、(1)電導性成分、例えば、グラファイト、粉末金属、例えば Ag, Pt, Pd, Au, Cu, 貴金

属塩例えば酸化銀、硝酸銀、貴金属の有機成分例えば貴金属樹脂成分など(2)結合剤例えば合成樹脂、フェノール類、精油(ラベンダー油)アルデヒド類、植物油性、例えば、リンシード油、綿種子油、桐油(china)、大豆油、ひまし油、など(3)有機溶材、アルコール、アセトン、エチル アセテート、ブチル アセテート、セロソルブ アセテート、カルビノール アセテート、アミル アセテート、テレピン油、ブチル セロソルブなどのようなもの、よりなっている。

再び、第3図について述べると、水すきに次いで、電導性インクを被覆表面(71)に施して、インク パターン(電導性)(78)を形成せしめる。電導インク パターン(78)を次いで、通常の電気メッキ処理にかけ、それによつて電気メッキされた金属被覆層(79)例えば銅が、第4図の示す如く得られる。

水ベースのインクは、石版印刷マスターの目的のために用いられ得ることに留意すべき

である。第2図についてのべると、加水酸化物層(72)上に選択、設置された適当なマスク(73)はポジティブ マスクである。ポジティブ マスクは、所望の放射線を透過せしめない領域(74)と、その所望の放射線に対して不透明な領域(76)を有し、この放射線に対して、ポジティブ マスクであり、層(72)が露出せしめられるようになっているのである。放射線源(77)をマスク(73)の上に設置し、それに向ける。複数の放射線、例えば、紫外線を、領域(76)に照射せしめ、透過せしめ。ポジティブ マスク(73)の領域(76)の下にあり、それに対応している基板の領域(71(b))を露出せしめる。このようにして露出せしめられた領域(71(b))は、疎水性にされるのである。

第3図についてのべると、次いで、基板(70)を水ベース インク例えば TiO_2 及び ZnO を含む加色顔料の稀釈ポリビニルアルコール溶液により処理する。水ベースのイ

ンクを施すとき、基板或はマスター(70)は、インクを、露出領域(71(a))に親水性のまゝであつた)でのみ受けとり、印刷用のインク パターン(78)を形成する。又、水ベースのインクが電導性であり金属パターンは第4図に示した如く得られることに留意すべきである。

この点において、電導性(水性又は非水性)パターン(78)(第3図)は、活性化金属例えば Pd, Pt, Ag, Au の粒子を含み、印刷された表面(71)を、通常のエレクトロレス メッキ浴につけて活性化金属によつて活性化せしめ、エレクトロレス金属被覆層(79)(第4図)を得る。これを逆に、さらに、所望の厚さまで電気メッキすることができる。

ここで、種々の代表的エレクトロレス及び電気メッキ浴、メッキ条件及び処理法が、当業者に周知であり、ここでは詳しくは説明しないことに留意すべきである。この点につ

いての参考は、メタリック コーティング
オブ プラスチック (Metallic Coating of
Plastics) (William Goldie 著, Electry
chemical Publications, 1968 出版) に
ある。

本発明の代替的具体例についてのべると、
電導性パターンが望ましい場合、例えば、プ
リント回路製造のような場合、第2図につ
いて再び説明する。層(72)を有する面を加
水酸化物の上にポジティブ マスク(73)
を設置する。このマスクは、所望の放射線に
対して不透明な領域と、所望の放射線を透過
せしめることのできる領域を有している。即
ち、別々のマスクング領域を層(72)に、
周知の通常の材料と技法を用いて施すことが
できる。

放射線源(77)例えば紫外線源を、マス
ク(73)の上におき、それに向ける。複数
の放射線をマスク(73)の領域(76)を
通過あるいは透過せしめ表面(71)の被覆

領域(71(b))を露出せしめると、このよう
な領域を親水性にする。ポジティブ マスク
(73)の領域(74)に相当している表面
(71)の非露出被覆領域(71(b))は、親
水性が残っている。

次に、選択的に露出され被覆表面(71)
は感光化される。感光化は、被覆表面(71)
に、容易に酸化される感光剤、例えば Sn^{4+} 、
 Ti^{4+} 、 Pd^{4+} イオンを溶解せしめることによる。
典型的には、選択的に露出せしめられた表面
を、標準的な、即ち、通常の水性感光化処理、
例えば、水性塩化第一スズを有する溶液中に
浸漬する。亦、通常の水性感光化処理は、非
露出であり、即ち、親水性表面は、親水性に
されない。そして、親水性表面を露出すること
はないのであり、これは、当業者に周知であ
り、ここで詳しく説明することはないことを
理解されようが、参考としては、メタリック
コーティング オブ プラスチック (Metallic
Coating of Plastics) (William Goldie

著, Electrochemical Publications 出版
1968) を挙げる。

水性感光化処理、例えば、水性塩化第一ス
ズが、被覆表面(71)と接触せしめられて
いる場合、親水性領域(71(a))は、水性感
光化処理を保持しているが、疎水性領域(71(b))
は、保持していない。これによつて、ポジ
ティブ マスク(73)の領域(74)に相当
する感光剤パターンとなるものである。

被覆表面(71)を感光化して、感光化パ
ターンを形成した後、感光化表面(71)を
十分に洗い、活性化せしめる。感光化表面
(71)を、清い媒体、例えば、水で完全
にすすぎ、感光化の後、過剰感光剤を除去
することが重要であると留意すべきである。
これをやらない場合、領域(71(a))の過剰
感光剤は、領域(71(a))上の非粘着形にあ
る、感光化表面が露出せしめられるべき活性
種を還元し、そして、被覆により作成される
金属パターンを悪くする結果となりうる。活

性化は融媒金属例えば Pd を領域(74(b))
の上に、領域(71(a))が、エレクトロレス
メツキ溶に入れられたときに、メツキ反応を
よく活性化するために充分な量を与えることに従
している。活性化表面(71)は、活性化金
属イオン例えば貴金属イオンを含む活性化解
液中に露出せしめられる。活性化剤例えば Sn^{4+}
はそこで容易に酸化され、貴金属イオン例
えば Pd^{4+} は金属例えば Pd に還元され、そして、
表面(71)及び領域(71(a))に吸附せし
められる。前述活性化剤例えば Pd は、局地的
に些にメツキするための触媒として働く。
また他の活性化金属イオン及び、その形態
及び、活性化の条件及び処置法は、当業者に
周知であり、詳しくここで述べないでよくこ
とを理解すべきである。このような、活性化
剤及び処置法は、前述のメタリック コー
ティング オブ プラスチック に一部のべら
れている。

活性化工程の後、活性化表面(71)を、

融解金属粉例えばPdによつて還元されるべき金属イオン例えば Cu^{+2} を含む媒液の電クロレスメッキ浴に使用する。金属イオン例えば Cu^{+2} は、融解金属粉例えばPdによつて還元され、電クロレスの媒液に、領域(71a)の表面(71)の上に附着し、第5図の如き電クロレス金属パターン(88)が形成される。電クロレス浴、電クロレスメッキ条件及び処理浴は、当業者に周知であり、ここで詳しく述べることはないことを指摘する。参考文献については、前記のメタリツクコーティングオブプラスチックスに、いくつかの典型的電クロレス浴及びメッキ法の例がのべられている。電クロレス金属附層基板(70)を次に、通常の電気メッキ処理にかけ、電クロレス金属附層物を仕上げる。勿論、電気メッキ工程は任意であり、やらなくすることができることは理解されよう。

めると、ベリリウム加水酸化物のコロイド粒子を有する濡れ層液が得られた。

例1の親水性ガラススライド及び疎水性ポリエチレンテレフタレート及びポリイミド薄膜を、得られた濡れ層液に25℃で約10〜50秒間つけた。例1のポリテトラフルオロエチレン薄膜を濡れ層液に約5分間つけた。薄膜及びスライドを取り出し、1分間流水の脱イオン化水中ですすぎ洗をした。この3つの処理は、表面上に形成された薄い均一な水の層によつて示されるように親水性にされた。薄膜とスライドを空気中乾燥し、次いで、石英マスクを通して、低圧水銀放電ランプに選択的に露出せしめ(全エネルギー=50ミリジュール/cm²)、疎水性表面パターンを形成せしめた。このパターンは、次いで水浴に、25℃で50分間までつけたが濡れなかつた(得たから取出したときに、放射線露出表面パターンの上には被膜水層が形成されなかつたことによつて証された)。

特開 昭51-5103(9)

例 1

比較するために、商業的に得られるきれいな親水性ガラススライド、疎水性ポリエチレンテレフタレート薄膜、疎水性ポリイミド薄膜及び疎水性ポリテトラフルオロエチレン薄膜を水浴に、約1秒〜約5分の時間25℃でつけた。スライド及び薄膜を次に水浴から取出した。

ガラススライドの表面は水に濡れた。即ち、表面上に水滴形成はなく、水の落下証形成はなく、逆に、鈍い均一の水の層が、表面に形成された。疎水性薄膜は3つ全てが、水滴形成、落下水流形成を示した(鈍い均一な水滴層は見られなかつた)。

例 2

コロイド濡れ層液を次の方法によつて作つた。1.5重量%の塩化ベリリウム($BeCl_2$)を100mlの脱イオン化水に溶解した。得られた溶液のpHを、3.0から、稀 NH_4OH (1/20のH₂O稀釈度)添加によつて5.6〜5.8に高

例 3

例3の処理を、Inの加水酸化物のコロイド粒子を含む濡れ層液を用いて、行つた。この層液は、次の方法で作つた。1.5重量%の三塩化インジウムを100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、得られた溶液のpHを0.5〜1.0 N NaOHにより約3に高めた。

疎水性パターンが、ガラススライド及び3つの薄膜の上に夫々得られた。

例 4

例4の処理を、Crの加水酸化物のコロイド粒子を含む濡れ層液を用いて行つた。この溶液は、次の方法により作つた。1.5重量%の塩化クロム($CrCl_3 \cdot 6H_2O$)を100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、得られた溶液の最初のpHを1 N NaOHにより約5.0〜5.2に高めた。

疎水性パターンが、4つの試料(ガラススライド及び3つの高分子薄膜)の夫々の上に得られた。

例 V

例Ⅱの処置を、Coの加水酸化物のコロイド粒子を含む濡れ懸液を用いて行つた。この懸液は次の方法により作つた。1重量の塩化コバルト〔 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕を、100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、その当初pHを、 NH_4OH (1N)の添加により7.9に高めた。

疎水性パターンが、4つの試料(ガラススライド及び3つの高分子薄膜)夫々の上に得られた。

例 VI

例Ⅱの処置を、 Ni_2 の加水酸化物のコロイド粒子を含む濡れ懸液を用いて行つた。この懸液は、次の方法によつて作つた。1.5重量%の酢酸ニッケルを100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、当初のpHを、 NH_4OH (1N)の添加によつて8.2~8.4に高めた。

疎水性パターンが、4つの試料(ガラススライド及び3つの高分子薄膜)の夫々の上に得られた。

例 VII

例Ⅱの処置を、 TiO_2 の加水酸化物のコロイド粒子を含む濡れ懸液を用いて行つた。この懸液は、次の方法によつて作つた。1重量%の TiCl_3 を100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、当初のpHを、 NaOH (1N)の添加によつて3.7に高めた。

疎水性パターンが、4つの試料(ガラス及び3つの高分子薄膜)夫々の上に得られた。

例 VIII

例Ⅱの処置を、 Zn の加水酸化物コロイド粒子を含む濡れ懸液を用いて行つた。この懸液は、次の方法により作つた。1重量%の塩化亜鉛〔 ZnCl_2 〕を100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、当初のpHを4.5~4.7に高めた。

疎水性パターンが、4つの試料(ガラススライド及び3つの高分子薄膜)夫々の上に得られた。

例 IX

例Ⅱの処置を、 Sn の加水酸化物コロイド粒

子を含む濡れ懸液を用いて行つた。この懸液は、次の方法により作つた。1重量%の塩化スズ〔 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 〕を、100mlの0.5モルの HCl を含む水溶液に溶解せしめた。得られた懸液のpHを、 NaOH (1N)の添加によつて0.9~1.4に高めた。

疎水性パターンが4つの試料(ガラススライドと3つの高分子薄膜)夫々の上に得られた。

例 X

例Ⅱの処置を、 Fe の加水酸化物コロイド粒子を含む濡れ懸液を用いて行つた。この懸液は次の方法によつて作つた。1重量%の塩化第二鉄〔 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕を、100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、溶解液を、徐々に、約50~80℃に加熱し、攪拌することによつて、pH1.7~1.9の濡れ懸液を得た。低圧水浴放電ランプの強度は、0.5ワット/㎡、10秒間であつた。

疎水性パターンが、4つの試料(ガラス

スライドと3つの高分子薄膜)夫々の上に得られた。

例 XI

例Ⅱの処置を、次の方法によつて作つた。 Fe の加水酸化物コロイド粒子を含む懸液を用いて行つた。1.5重量%の塩化第二鉄〔 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 〕を100mlの脱イオン化水に溶解せしめた。得られた懸液の最終的pHを、 HCl により約1.5~2.0に調整し、懸液を20分間で70℃に加熱した。

疎水性パターンが4つの試料(ガラススライド及び3つの高分子薄膜)夫々の上に得られた。

例 XII

例Ⅱの処置を、 Cu の加水酸化物コロイド粒子を含む濡れ懸液を用いて行つた。この懸液は、次の方法によつて作つた。1重量%の塩化第二銅〔 CuCl_2 〕を100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、得られた懸液の当初のpHを NH_4OH (1N)の添加によつて7.4~7.8に高

めた。

疎水性パターンが、4つの試料(ガラスと3つの高分子薄膜)々々の上に得られた。

例 XI

市販のガラス スライドを、Inの加水酸化物コロイド粒子を含む濡れ溶液で被覆した。このコロイド濡れ溶液は次の方法で作った。1質量%の三塩化インジウムを100mlの脱イオン化水に溶解せしめ、得られた溶液のpHをNaOHによつて約3に高めた。ガラススライドを得られ濡れ溶液に75%で10秒間浸けた。被覆されたスライドを1分間水で十分に洗し、空気乾燥し、次いで石英マスクを通して、例Ⅱの如く紫外線源に選択的に露出せしめた。選択的露スライドを水ミストにより散布すると、スライドの放射線非露出領域のみに水が付着した。商業的に得られるアルキッドベースの印刷インキをスライドにロールすると、スライドの紫外線非露出領域のみにそれが残り、そこにインキパターンを形

成した。

例 XII

例XIIの処置を、炭素粒子を分散させた商業的に得られる印刷インキを用いて行つた。得られた電導インキパターンを、通常の電気メツキ装置にかけると、約1ミル(2.5×10^{-4} cm)の厚さの銅パターンが得られた。

例 XV

例XIIの処置を無粒子が分散されインキを用いて行つた。得られた電導インキパターンを商業的に得られるエレクトロレス銅メツキ浴にさらすと、4μインチ($0.1 \mu\text{m}$)のエレクトロレス銅パターンが得られた。

例 XII

例XIIの処置を、放射線露出の後、1~2重量%のポリビニルアルコール溶液を有する水ベースインキを露スライド上にロールさせて行つた。水ベースインキパターンが、スライドの紫外線非露出領域についてのみ得られた。

本発明の実施態様は次の如きものである。

- (1) 膜面を、Be, In, Cr, Fe, Co, Ni, Ti, Cu, Zn, Sn及びそれらの混合物より選択された元素の不溶性加水酸化物粒子を有する安定な水性コロイド濡れ溶液により被覆し、その粒子は、 $10 \text{ \AA} \sim 10,000 \text{ \AA}$ の範囲の大きさであり、そのコロイド溶液は、既知の方法で、少なくとも、選択された元素の塩の水性媒体に溶解せしめ、その水性媒体のpHを、凝縮が生じない点に保持せしめることを含む加水反応及び核形成反応によつて作ること、及びその被覆された表面の少なくとも一部を、紫外線源に露出せしめ、露出部分を疎水性にすることを特徴とする固体基板の表面の少なくとも一部を疎水性にする方法。
- (2) 例(1)項の方法において、前記コロイド濡れ溶液は前記の露出せしめる前に被覆溶液を親水性にし、そして、被覆基板を前記の紫外線源に選択的に露出せしめることによ

り疎水性と親水性の領域を所望に構成したものを作ることと特徴とする方法。

- (3) 第(2)項による方法において、前記基板は非電導性であり、電導性インキを、選択的に露出せしめられた基板に露し、その非電導性基板の上に導電性パターンを形成する方法。
- (4) 第(3)項による方法において、活性金属膜を有する電導性インキを用い、更に、前記電導性インキを有する表面を活性金属膜によつて被覆されるエレクトロレス浴に浸漬し、それによつて、その上にエレクトロレス金属を附着せしめる前記方法。
- (5) 前記例(1)(2)(3)或は(4)項による方法によつて作られた疎水性を示す表面部分を少なくともも有する物品。
- (6) 第(3)(4)項による方法により作られた電導性パターンを有する物品。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、典型的なコロイド状態の炭素より

被覆された表面を有する代表的基板の一部の部分的に等縮尺の図である。

図2図は、隣接しておかれた適当なマスクを有する第1図の基板の被覆された部分を示す部分的に等縮尺の図である。

図3図は、インクパターンを被覆された後の第2図の基板の一部を示す部分的に等縮尺の図である。

図4図は、金銀パターンが被覆された後の第3図の基板の一部を示す部分的に等縮尺の図である。

図5図は、典型的なエレクトロレス命令被覆をされた後の第2図の基板の一部を示す部分的に等縮尺の図である。

特開 昭51-5103(12)

〔主要な符号の説明〕

- (71).....基板表面 (71a).....露出領域
(72).....画 列 層 (73).....マ ス ク
(74).....透過領域 (76).....不透明領域
(77).....放射線源
(78).....電場インク パターン
(79).....金属被覆層

出 発 人 : ウエスタン エレクトリック
カムパニー インコーポレーテッド

代理人 : 岡 部 正 夫

安 井 肇 一

栗 林 貢

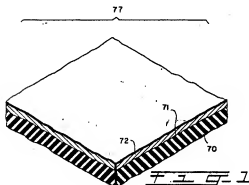


FIG. 1

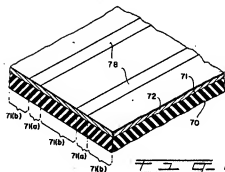


FIG. 3

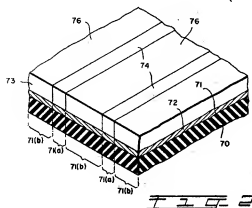


FIG. 2

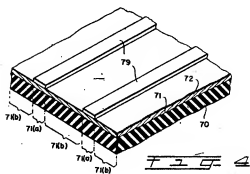


FIG. 4

特開 昭51-5103(13)

- (4) 委任状および翻訳文 各1通
(5) 優先権主張証明書および翻訳文 各1通

7. 前記以外の代理人の住所・氏名

〒100
東京都千代田区丸の内3-2-3富士ビル510号室
電話(213)1561~1565

(6655) 弁護士 安井 幸一

同 上

(6459) 弁護士 栗林 貢

